

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



EPO - Munich
70
21. Juni 2000

EP 00/3993
EJU

Bescheinigung

REC'D 07 JUL 2000
WIPO

Die Degussa-Hüls Aktiengesellschaft in Marl, Westf./Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür"

am 17. Juni 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Der Sitz der Anmelderin wurde geändert in:
Frankfurt am Main/Deutschland.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 25 D 3/48 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 23. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 27 642.0

Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen
5 Abscheidung von glänzenden Gold- und
Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür.

Galvanische Goldbäder enthalten üblicherweise Gold und
gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in
gelöster Form.

0 Derartige Elektrolyte basieren überwiegend auf
Goldcyanidkomplexen. Es ist erforderlich, diese Elektrolyte
mit Hilfe von anorganischen und/oder organischen Säuren und
Puffersalzen auf einen schwach bis mäßig sauren pH-Wert
einzustellen.

15 Damit aus solchen Bädern glänzende Gold- bzw.
Goldlegierungsschichten abgeschieden werden, enthalten
diese üblicherweise bestimmte organische Verbindungen als
sogenannte "Glanzzusätze".

20 Ein typischer, sehr häufig eingesetzter Glanzzusatz ist,
wie beispielsweise in DE 23 55 581 beschrieben, die
Verbindung Pyridin-3-sulfonsäure.

Derartige Zusätze verschieben bzw. erweitern den
Arbeitsbereich, also den Bereich anwendbarer Stromdichte,
in dem ein glänzender Goldüberzug abgeschieden wird, in
25 Richtung hoher Stromdichten. Die Anwendung höherer
Stromdichten wiederum erlaubt die Abscheidung mit größerer
Geschwindigkeit.

Andererseits ist der Arbeitsbereich derartiger Goldbäder
auch vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Hierbei gilt,
30 daß bei höherem pH-Wert der Arbeitsbereich (anwendbarer
Stromdichtebereich) eingeengt, gleichzeitig aber die

Stromausbeute und damit die Abscheidegeschwindigkeit gesteigert wird.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, eine Optimierung der Arbeitsbedingungen und der Abscheideleistung derartiger saurer Goldbäder in der Hinsicht vorzunehmen, daß einerseits ein maximaler Stromdichte-Arbeitsbereich bei möglichst geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wert-Änderungen und andererseits eine maximale Stromausbeute und Abscheidegeschwindigkeit erzielt wird.

Überraschend wurde nun gefunden, daß dies erreicht werden kann, wenn derartigen sauren Bäder zur Abscheidung von glänzenden Goldschichten als weiterer Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I

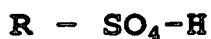


zugefügt wird, worin

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen,

ist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



(I)

enthält, worin

5 R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder
 cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen
 oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis
 zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder
 mehrfach substituiert mit gerad- oder
 verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14
 C-Atomen,

10 ist.

Die Glanzzusätze gemäß Formel I sind ausgewählte
Verbindungen aus der Klasse der Alkyl-, Aryl- oder
Heteroarylsulfate. In Formel I bedeutet R eine gerad- oder
verzweigt-kettige oder cyklische Alkylgruppe mit bis zu 20
15 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu
10 C-Atomen, wobei diese ein- oder mehrfach mit gerad- oder
verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen
substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und ohne
20 weiteres verfügbar.

Diese Verbindungen sind ausreichend wasserlöslich und mit
dem Galvanikbad kompatibel. Die Verbindungen haben
Tensideigenschaften, wobei die entsprechende Wirkung bei
einer Gesamtzahl an C-Atomen weniger als 4 verringert ist,
25 und bei einer Gesamtzahl an C-Atomen von mehr als 20 im
allgemeinen keine ausreichende Löslichkeit mehr gegeben
ist.

Bevorzugte Glanzzusätze sind Verbindungen der Formel I in
denen R für gerad- oder verzweigt-kettige oder cyklische
30 Alkylgruppen mit 5 bis 12 C-Atomen und insbesondere für
verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen steht.

Typische erfindungsgemäße Glanzzusätze sind

Hexylsulfat

Heptylsulfat

Octylsulfat

5 Nonylsulfat

Decylsulfat

Dodecylsulfat

5-Propyl-octylsulfat

Cyclohexylsulfat

10 und deren Isomere.

Diese Verbindungen können auch in Form ihrer Salze vorliegen.

15 Diese Verbindungen zeichnen sich durch besonders hohe Wirksamkeit aus. Aufgrund ihrer nur sehr gering ausgeprägten Schaumneigung eignen sie sich besonders in Verfahren und Anlagen, bei denen eine starke Schaumbildung stört, z.B. in luftbewegten Elektrolyten, in Anlagen zu Hochgeschwindigkeitsabscheidung (Spritzanlagen) und in Anlagen zur selektiven Abscheidung, wie z.B. Tauchzellen.

20 Die Anwendung des erfindungsgemäßen weiteren Glanzzusatzes in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten erfolgt zweckmäßigerweise in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 10 g/l. Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäße
25 Bäder, die den Glanzzusatz gemäß Formel I in einer Konzentration von 0,1 bis 5 g/l enthalten.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Verbindungen der Verbindungen der Formel I als weiteren Glanzzusatz in galvanischen Goldbädern von ansonsten üblicher
30 Zusammensetzung wird in unerwarteter Weise der anwendbare Stromdichte-Arbeitsbereich erheblich erweitert und

gleichzeitig die Stromausbeute und die Abscheideleistung zum Teil drastisch gesteigert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Goldbäder kann von vielen gängigen und handelsüblichen galvanischen schwach sauren Goldbädern ausgegangen werden, in dem diesen die entsprechende Menge an Verbindung der Formel I zugegeben wird. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung derartiger Goldbäder ist dem Fachmann aus Literatur und Praxis bestens bekannt und bedarf daher keiner eingehenderer Erläuterung. Diese enthalten in jedem Fall Gold in gelöster Form, ausgehend von Goldsalzen oder Gold-Komplexsalzen, wobei überwiegend Goldcyanidkomplexe eingesetzt werden. Weiterhin können die Bäder Legierungselemente in Form gelöster Salze oder Komplexsalze enthalten. Weiterhin enthalten die Bäder anorganische und/oder organische Säuren, entsprechende Salze sowie gegebenenfalls Puffer- und Leitsalze, um den pH-Wert und die Leitfähigkeit einzustellen. Um glänzende, glatte Goldschichten abzuscheiden sind regelmäßig organische Verbindungen enthalten, die meist Tensideigenschaften haben und als Glanzbildner wirken. Ein typischer und bewährter derartiger Glanzbildner ist Pyridin-3-sulfonsäure.

Weiterhin kommen als konventionelle Glanzzusätze auch

Nicotinsäure,
Nicotinsäureamid,
3-(3-Pyridyl)-acrylsäure
3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure
3-Pyridylhydroximethansulfonsäure
Pyridin
Picolin
Chinolinsulfonsäure
3-Aminopyridin
2,3-Diaminopyridin
2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin
2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure
1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain
1-(3-Sulfopropyl)-isochinoliniumbetain

und ihre Salze und Derivate

in Betracht.

Die erfindungsgemäßen galvanischen Goldbäder enthalten
5 typischerweise etwa

0,1 - 50 g/l Gold als Goldcyanidkomplex

10 0 - 50 g/l Legierungsmetalle wie Eisen, Kobalt,
Nickel, Indium, Silber, Kupfer,
Cadmium, Zinn, Zink, Wismut, Arsen,
Antimon als Salz oder Komplexsalz

10 - 200 g/l Citronensäure/Citrate als Puffer-
und/oder Leitsalze

0,1 - 10 g/l Pyridin-3-sulfonsäure als Glanzbildner

15 0,1 - 5 g/l Verbindung der Formel I
alserfindungsgemäßen weiteren
Glanzzusatz,

wobei der pH-Wert des Bades auf 3 bis 6 eingestellt wird,
vorzugsweise auf 4 bis 5.

20 Der Einsatz des erfindungsgemäßen Glanzzusatzes bewirkt eine
Reihe praxisrelevanter Vorteile. So kann unter ansonsten
unveränderten Bedingungen die Abscheideleistung deutlich
gesteigert werden. Aufgrund des breiteren Arbeitsbereiches
ist die Feineinstellung der Arbeitsweise weniger kritisch,
wobei die Gefahr einer sudigen Abscheidung wesentlich
25 reduziert wird.

Es kann aber auch mit höheren pH-Werten bei unverändertem
Arbeitsbereich gearbeitet werden. Damit ist es ebenfalls
möglich, die Abscheideleistung zu steigern.

30 Alternativ kann aber auch ein geringer Goldgehalt bei
gleichbleibender Abscheideleistung verwendet werden. Die
Vorteile liegen dabei in der geringeren Verschleppung durch

an der Ware anhaftenden Elektrolyten und in der niedrigeren Kapitalbindung.

Beispiel 1:

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

- 5 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
 0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
 100 g/l Citronensäure
 3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure
 mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

- 10 wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platiniierte Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 3 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt 48 %; die
15 Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0,98 µm/min.

Durch den Zusatz von 1 g/l Nonylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Dies entspricht einer Verbreiterung des Arbeitsbereichs um über 66 %.

- 20 Bei einem dann auf 4,4 erhöhten pH-Wert wird ein Arbeitsbereich bis 4 A/dm² erzielt; die Abscheideleistung beträgt 1,05 µm/min.

Bei pH 4,6 reicht der Arbeitsbereich bis 3 A/dm² und es wird eine Abscheidegeschwindigkeit von 1,15 µm/min erzielt.

- 25 Beispiel 2:

In einem Gold-Nickel-Elektrolyten mit

- 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
 0,7 g Nickel in Form von Nickelsulfat
 100 g/l Citronensäure

3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure
mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird auf vorvernickelten Blechen der Größe 25 x 40 mm
(Versuchsaufbau: 1 Liter Becherglas, platinierter

- 5 Titananode, Badbewegung 200 U/min durch Magnetührstab 60 mm, Warenbewegung 5 cm/s) eine maximale Stromdichte von 3 A/dm² erreicht. Die kathodische Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt 52 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

- 10 Durch den Zusatz von 0,5 g/l Decylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm² gesteigert. Bei 7 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 26 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,18 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 18 %.

Beispiel 3:

- 15 In einem Gold-Eisen-Elektrolyten mit

10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid

0,05 g Eisen als Eisen(III)citrat

100 g/l Citronensäure

3 g/l Pyridin-3-sulfonsäure

- 20 mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

wird auf Blechen der Größe 25 x 40 mm (Bedingungen siehe Beispiel 2) eine maximale Stromdichte von 5 A/dm² erreicht. Die kathodische Stromausbeute beträgt dabei 31 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

- 25 Durch den Zusatz von 4 g/l Hexylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 6 A/dm² gesteigert. Bei 6 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 30 %; die Abscheideleistung steigt auf 1,16 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 16 %.

- 30 Beispiel 4:

In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

- 10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l Citronensäure
1 g/l 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure
5 mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt

- wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platinierter Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 5 A/dm² erzielt. Die
10 Stromausbeute bei 5 A/dm² beträgt 26 %; die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0,83 µm/min.

- Durch den Zusatz von 1,5 g/l Octylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 8 A/dm² gesteigert. Bei 8 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 19 %; die
15 Abscheideleistung steigt auf 1,0 µm/min.

**Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden
Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür**

5 Patentansprüche:

1. Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel

15



(I)

enthält, worin

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen,

ist.

- 25 2. Galvanisches Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, worin

R eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise eine verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen

5 ist.

3. Galvanisches Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Glanzzusatz die Verbindungen Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Nonylsulfat, Decylsulfat, Dodecylsulfat, 5-Propyl-octylsulfat oder Cyclohexylsulfat oder deren Isomere enthält.
- 10
4. Galvanisches Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 5 g/l, an Verbindung der Formel I enthält.
- 15
5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclischen Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen, ist

20

25

als Glanzzusatz in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens eine organische Verbindung als Glanzzusatz.

30

- 5 6. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung aus einem Bad gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 bei einem pH-Wert-Bereich von 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5, erfolgt.

Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und Glanzzusatz hierfür

Zusammenfassung:

- 5 Die Erfindung betrifft ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür.

Durch Verbindungen der Formel I



10 worin

15 **R** eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen,

20 ist, als weiteren Glanzzusatz wird der Stromdichte-Arbeitsbereich bei geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wert-Änderungen erweitert und die Stromausbeute und die Abscheideleistung erhöht.